# Notiz über die thermoelektrischen Eigenschaften von Mineralvarietäten.

Von **A. Schrauf** und **Edw. Dana.**

(Mit 1 Holzschnitt.)

§. 1. Alle bis jetzt veröffentlichten Untersuchungen über Thermoelektricität führten zu dem Resultate: Einzelne Mineralien sind theils positiv, theils negativ im Contacte mit Kupfer und besitzen deshalb variable Stellen in der Spannungsreihe. Bezeichnet man beispielsweise in der pannungsreihe von Seebeck [1] Wismuth mit dem Stellenzeiger 1, und Tellur mit 34, so findet man z. B. an den Stellen

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 5 | Platin | rein | 7 | Kupfer | rein, aus CuO |
| 14 | „ | Nr. 2 | 12 | „ | käuflich |
| 28 | „ | Nr. 1 | 21 | „ | |

Diese Variationen erinnern an die allen Metallen zukommende Eigenschaft: durch minimale Beimengungen fremder Bestandtheile sehr grosse Veränderungen in Cohäsion, Elasticität u. s. w. zu erleiden. Zahlreiche Publicationen haben diese für Eisen und Gold technisch wichtige Thatsache festgestellt.

Nicht nur bei den amorphen Metallen, auch bei den krystallisirten Mineralien ist durch die bisherigen Daten der Literatur die Variation von + in — constatirt. Hankel [2], Marbach [3], Friedel [4], G. Rose [5] haben sich mit Beobachtungen an den hemiëdrischen Krystallen des Pyrit und Kobaltit beschäf-

---

[1] Seebeck, Gilb. Ann. Vol. 73, 430. Pogg. Ann. Vol. 6.

[2] Hankel, Pogg. Ann. Vol. 62, 197.

[3] Marbach, Compt. rend. Vol. 45, 707.

[4] Friedel, Instit. 1860, 420. Ann. d. Chim. 1869, Vol. 16, 14.

[5] G. Rose, Pogg. Ann. 1871, Vol. 142, 13.

tigt. Schon Friedel hat einem Zusammenhang zwischen positiver, negativer Thermoelektricität und rechter, linker Hemiëdrie nachzuspüren begonnen. Er verfolgte diese Hypothese nicht weiter, jedenfalls darum, weil die morphologischen und elektrischen Verhältnisse am Pyrit nicht mit Sicherheit diese Frage zu entscheiden erlauben [1]. G. Rose hat die Lösung des vorliegenden Problems damit zu erzielen gesucht, dass er ± mit r. l. Hemiëdrie identificirte. Für die Richtigkeit dieser Annahme ist aber ein zwingender Beweis einerseits noch nicht geliefert, anderseits scheint dieselbe noch weitergehende Hypothesen zu ihrer Stütze zu bedürfen [2]. Für Mineralien, welche nicht hemiëdrisch krystallisiren, wird ferner die genannte Rose'sche Hypothese durch sich selbst unanwendbar. Ja, noch mehr, dieser Hypothese zufolge, welche ± an r. l. bindet, sollte solchen Mineralien kein Wechsel ihres elektrischen Vorzeichens zukommen können. Es verdient deshalb hervorgehoben zu werden, dass bereits einige Jahre vor der Untersuchung Rose's solche Ausnahmen durch Herrn Prof. Stefan [3] aufgefunden waren. Herr Prof. Stefan fand körnigen Bleiglanz negativ, krystallisirten Bleiglanz positiv.

Auch die Spannungsreihe, welche jüngst Flight [4] veröffentlichte, gibt mehrere Fälle dieser Art. Diese Liste umfasst zahlreiche Mineralien und zählt 56 Nummern auf. Bezeichnet man den negativen Rotheisenstein mit 1, den + geschmolzenen Kupferglanz mit 56, so finden wir unter

2 Kupferkies Nr. 1  
21 geschmolzener Kupferkies Nr. 1  
4 Bleiglanz  
31 geschmolzener Bleiglanz.

---

[1] In der neuesten (uns nach Abschluss des Manuscriptes zugekommenen) Arbeit erhebt Friedel (C. r. 16. Febr. p. 508) Prioritätsansprüche gegen G. Rose. Er erklärt schliesslich, dass seine Hypothese wohl anzunehmen, jedoch von krystallographischer Seite nicht beweisbar ist.

[2] Vergl. über letztere Brezina in Tschermak Min. Mittheil. 1872, p. 23.

[3] Stefan, Sitzungsb. d. k. Akad. Wien 1865, Vol. 51, 260.

[4] Flight, Lieb. Kopp. Ann. d. Chem. Pharm. Vol. 136.

Ob und welche Veränderungen diese natürlichen Sulfide durch Schmelzung erlitten, finden wir nicht genau untersucht, obgleich gerade solche Angaben vom höchsten Interesse sind.

Diese Gegenüberstellung der bisherigen Beobachtung lässt erkennen, dass für manche Beobachtung eine Erklärung in der geänderten Aggregatform gefunden werden kann. Die Ansicht von Franz [1], nach welcher die Richtung des Stromes im Wismuth (also $\pm$) von der Richtung der Spaltungslamellen abhängt, genügt für manche Erscheinung als vorläufige Erklärung [2].

In keiner Weise vermag jedoch die r. l. Hemiëdrie den Wechsel von $\pm$ bei den nicht hemiëdrischen oder amorphen geschmolzenen Substanzen zu erklären. Für diese Fälle müssen andere Ursachen vorhanden sein und aufgesucht werden.

Wir benützten deshalb mit grosser Freude das Anerbieten des Herrn Directors Stefan, welcher ein sehr empfindliches Galvanometer des physikalischen Institutes uns zu diesen Versuchen zur Verfügung stellte. Ihm sei hiefür unser bester Dank gesagt.

§. 2. Die thermoelektrische Untersuchung von Mineralien kann die Bestimmung, entweder der absoluten Stellung in der Spannungsreihe, oder der relativen Lage gegen Kupfer zum Vorwurfe haben. Da unser Augenmerk von vornherein nur auf die sogenannten Ausnahmen gerichtet war, so ward die letztere Bestimmungsart gewählt. Unsere Untersuchungsmethode ist somit ident mit jener, welche Herr Dir. Stefan und G. Rose anwendeten und ausführlich beschrieben. Wir erwähnen hier nur, dass die Homogeneität des angewendeten Kupferdrahtes geprüft war. Der Contact unseres erwärmten Kupferdrahtes auf den kalten liess die Galvanometernadel in vollkommener Ruhe. [3]

---

[1] Franz, Pogg. Ann. Vol. 83, 375; Vol. 84, 388; Vol. 97, 34.

[2] Schrauf, Lehrbuch phys. Min. 1868, II. Bd. p. 386, hat diese Erklärung adoptirt. Nach den Resultaten der vorliegenden Untersuchung muss jedoch diese Betrachtungsweise der thermoelektrischen Phänomene geändert werden.

[3] Wir glauben, erwähnen zu sollen, dass ein geprüfter Messingdraht in Contact mit sich selbst (obgleich aus einem Stück geschnitten) eine be-

Es ist daher kein wesentlicher Fehler in Folge von Nebenströmen möglich.

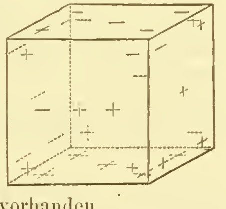
Eine Reihe von Vorversuchen war der Constatirung von etwaigen Beziehungen zwischen Form und Thermoelektricität gewidmet. Vor allem suchten wir den Einfluss der Oberfläche und der Hemiëdrie sicherzustellen. Die Beobachtungen ergaben nachfolgende Resultate in dieser Beziehung.

*a)* Bei Bleiglanz, Cobaltit, Pyrit hat der Kern des Krystalls gleichen elektrischen Charakter, wie die Oberfläche. Unter normalen Verhältnissen hat daher die morphologische Umgrenzung durch bestimmte Flächen keinen Einfluss auf das thermoelektrische Vorzeichen.

*b)* Künstlich angeschliffene Flächen (obengenannter Substanzen), gleichgiltig, welche Lage sie gegen die Hauptspaltungsrichtungen haben, sind gleichen elektrischen Charakters mit der Gesammtsubstanz.

*c)* Am Fahlerz und Kupferkies, welche hemiëdrisch und mit dem vollkommensten Gegensatz von rechts und links krystallisiren, konnte kein Wechsel der elektrischen Vorzeichen ± aufgefunden werden. [1]

Fig. 1.



*d)* An den Krystallen des Pyrit sind ± Partien in fast regellosem Wechsel vertheilt (vergl. z. B. unsere Beobachtungen an Einem Hexaëder, Fig. 1). Eine Beziehung auf systematische Zwillingsbildung war unmöglich. Eine parallele Verwachsung und Durchdringung verschiedener Individuen oder Lamellen ist vorhanden.

*e)* Die Mehrzahl der Pyrite ist im Contact mit Kupfer negativ; manche positive Partien scheinen nur dünnen aufgelagerten Schichten, von anderer Art als die Hauptkrystalle anzugehören. Positive homogene Pyrite sind äusserst selten.

---

trächtliche Ablenkung der Nadel verursachte, im Sinne eines positiven Stromes.

[1] G. Rose hat l. c. am Kupferkies ebenfalls Constanz des Vorzeichens gefunden.

Diese Resultate liessen erkennen, dass eine Prüfung der thermoelektrischen Eigenschaften von Mineralien nur dann von Werth sein kann, wenn deren chemische Zusammensetzung bekannt ist. Ist eine genaue Kenntniss der quantitativen Verhältnisszahlen vorläufig nicht zu erreichen, so empfiehlt es sich, wenigstens eine indirecte Prüfung durch Dichtigkeitsbestimmungen vorzunehmen. Es wäre wohl überflüssig, hier des näheren zu erörtern, wie sehr die Zusammensetzung einzelner Mineralien variirt, wie sehr es fraglich ist, ob alle Pyrite gleiche Zusammensetzung [1] haben u. s. w. Fragen, deren Beantwortung wichtig wäre. Bekanntlich üben oft geringfügige Beimengungen wesentlichen Einfluss auf die technische Verwendbarkeit, also den physikalischen Charakter der Metalle.

Aus den bisher angeführten Gründen war unser Augenmerk in den folgenden Untersuchungen mehr auf die chemische Seite des Gegenstandes gerichtet. Ohne den etwaigen Zusammenhang der Variation von $\pm$ mit dem morphologischen Charakter zu vernachlässigen, suchten wir doch dem Einfluss der Substanz in erster Linie nachzuspüren.

Hiezu eignen sich auf unserem Gebiete vor allem die Mineralvarietäten. Aus der grossen Liste der Sulfide, Telluride, Arsenide von Kobalt, Eisen, Nickel, Wismuth gelang es in der That, einzelne Beispiele zu finden, welche die Beziehung der Thermoelektricität zu den chemischen Bestandtheilen des Minerals beweisen können. Um zu diesem Ziele zu gelangen, musste eine grosse Anzahl von Mineralien untersucht werden.

§. 3. Unsere Angaben über den thermoelektrischen Charakter der geprüften Mineralien beziehen sich auf das Verhalten derselben gegen erwärmtes Kupfer. Die Stellung unseres Kupferdrahtes in der Spannungsreihe war leider nicht vollkommen in der Mitte der Seebeck'schen Spannungsreihe, sondern nahe an rein Gold und Silber. Von vorneherein war deshalb zu erwarten, dass eine grössere Anzahl von Substanzen sich

---

[1] Die in England stattfindende (jährlich gegen 8 Mill. Zentner betragende) Aufbereitung von Pyriten zeigt mehr als jede Einzeln-Analyse den Gehalt dieses Minerals an Cu, Ag, Au an.

negativ, eine geringere Zahl aber positiv gegen unser Kupfer verhalten werde. Die Beobachtungen stimmen hiemit. Einzelne Mineralien, welche keinen merkbaren Strom gegeben haben und deshalb in der folgenden Liste mit der Charakteristik 0 bezeichnet sind, möchten vielleicht gegen anderes Kupfer + sein. Diese Thatsachen haben aber nur nebensächliche Bedeutung für unsere Untersuchung. Kobalt, Nickel, Wismuth sind stark negativ, Eisen kräftig positiv; ihre Sulfide üben noch grössere Wirksamkeit auf die Galvanometernadel, als die gediegenen Metalle. Der Unterschied vom wahren Resultate, den die relative Lage unseres Kupfers verursacht, kann daher nur unbedeutend sein.

Um eine Übersicht der gewonnenen Resultate zu ermöglichen, sind vorerst die untersuchten Mineralien tabellarisch geordnet.

*A.* In Contact mit dem gebrauchten Kupferdrahte gaben nachfolgende Mineralien keinen Strom. Mit Rücksicht auf die oben besprochene Stellung unseres Cu stehen dieselben daher in der Spannungsreihe dem positiven Ende näher, als dem negativen.

| | | |
|---|---|---|
| Silberglanz | $Ag_2 S$ | tesseral |
| Akanthit | $Ag_2 S$ | prismatisch |
| Zinkblende | $Zn S$ | tesseral hemiëdrisch |
| Manganblende | $Mn S$ | tesseral |
| Hauerit | $Mn S_2$ | „ |
| Rutil | $Ti O_2$ | pyramidal |
| Brookit | $Ti O_2$ | monoclin |
| Antimonit | $Sb_2 S_3$ | |
| Boulangerit | $Pb_3 Sb_2 S_6$ | |
| Kobellit | $Pb_6 Bi_2 Sb_2 S_{12}$ | |
| Sartorit | $Pb As_2 S_4$ | |

Diese Liste resultatlos geprüfter Mineralien umfasst leider die Mehrzahl jener Substanzen, von welchen wir wichtige Aufschlüsse über unseren Gegenstand erwarteten.

In der dimorphen Gruppe des Schwefelsilbers entspricht dem Wechsel der Gestalt keine Variation der thermoelektrischen Eigenschaft. Das tesserale Schwefelsilber ist dem prismatischen

in dieser Hinsicht gleich. Die Substanz beider Mineralien, Analysen liegen vor, ist genau durch $Ag_2S$ bestimmt. — Gleiches lässt sich über Rutil und Brookit sagen. — Auch an Zinkblende liess sich kein Einfluss der Gestalt erkennen. ZuS krystallisirt hemiëdrisch, und zwar mit unterscheidbaren rechten und linken Tetraëdern. Rechts und links gibt sich also auch in diesem Falle nicht zu erkennen.

Manganblende und Hauerit wurden ins Auge gefasst, um den Einfluss der Zunahme des Schwefels constatiren zu können. — Die Gruppe Boulangerit, Kobellit, Sartorit, Antimonit wurde untersucht, um ihren Gegensatz zu Bleiglanz hervorzuheben. Wesentliche Unterschiede geben diese antimonschwefelhaltenden Mischungen nicht. Erwähnenswerth ist, dass dieselben (in Folge ihres Antimongehaltes) näher der positiven Hälfte der Spannungsreihe als der negativen stehen. Sie unterscheiden sich in diesem Sinne von Bleiglanz, welcher stark negativ elektrisch ist.

*B.* In Contact mit Cu sind[1] positiv (+) oder negativ (—):

1. *Wismuthverbindungen.* *[Bi—]*

| | | | |
|---|---|---|---|
| Wismuthglanz | $Bi_2S_3$ | — | Schweden |
| Tetradymit | $Bi_2(TeS)_3$ | — | Schubkau, Orawicza |
| „ | „ „ | + | Georgia, England |
| Wehrlit | $Bi_2(TeS)_4$ | + | Ungarn |

2. *Nickelverbindungen.* *[Ni—]*

| | | | |
|---|---|---|---|
| Millerit | $NiS$ | 0..— | |
| Nickelglanz | $Ni(AsS)_2$ | — | Schladming |
| Ullmannit | $Ni(Sb,AsS)_2$ | — | Kärnthen |
| Rothnickelkies | $Ni_2As_2$ | — | Přibram |
| Rammelsbergit | $NiAs_2$ | — | Hessen |
| Nickelwismuthglanz | $(NiBiFeCu)S$ | — | Siegen |
| Nickelhältiger Pyrit | $FeS_2+4\%Ni$ | — | Dramen Norwegen. |

[1] Bei Beurtheilung dieser Tabelle ist immer Rücksicht zu nehmen, dass Arsen, Antimon, Tellur als freie Metalle + sind im Contact mit Cu, hingegen in den Verbindungen meist — sind.

### 3. *Kobaltverbindungen.* [Co —]

| | | | |
|---|---|---|---|
| Kobaltkies | $Co_3 S_4$ | — | Müsen |
| Speiskobalt | $(Co Fe Ni) As_2$ | — | Sachsen, Hessen |
| Kobaltit | $Co (S As)_2$ | +— | Schweden |
| Glaukodot | $(Co Fe) (S As)_2$ | +— | Hakansbö |
| Alloclas | $(Co Bi_2)_3 (S As_3)_4$ | — | Orawicza |
| Skutterudit | $Co As_3$ | + | Skutterud, Kongsberg |
| „ | „ | — | Modum, Tunaberg |

### 4. *Bleiverbindungen.* [Pb —]

| | | | |
|---|---|---|---|
| Bleiglanz | $Pb S$ | — | Gewöhnl. Vorkommen |
| „ | „ | + | Monte Poni |
| Selenblei | $Pb Se$ | — | Harz |
| Silberselenblei | $(Pb Ag) Se$ | — | Harz |
| Quecksilberselenblei | $(Pb Hg) Se$ | — | Harz |
| Selenkupferblei | $(Cu Pb) Se$ | +— | VariablePartien, Gemenge ? |

### 5. *Silbergoldverbindungen.* [Ag Au 0]

| | | | |
|---|---|---|---|
| Sylvanit | $(Ag, Au) Te_2$ | — | |

### 6. *Kupferverbindungen.* [Cu 0]

| | | | |
|---|---|---|---|
| Kupferkies | $Cu_2 Fe_2 S_4$ | — | |
| Buntkupfererz | $Cu_6 Fe_2 S_6$ | + | |
| Fahlerz | $Cu_4 Sb_2 S_7$ | 0..+ | |
| Kupferglanz | $Cu_2 S$ | + | |
| Selenkupfer | $Cu_2 Se$ | + | Schweden |
| Selenkupferblei | $(Pb Cu) Se$ | +— | Variabl. Partien } Gemenge, Harz |

### 7. *Eisenverbindungen.* [Fe +]

| | | | |
|---|---|---|---|
| Markasit | $Fe S_2$ | + | |
| Pyrit | „ | + | Piemont, Devonshire, Turinsk |
| „ | „ | — | Mehrzahl aller Fundorte |
| Nickelhältiger Pyrit | $Fe S_2 + 4\% Ni$ | — | Drammen, Norwegen. |
| Magnetkies | $Fe_7 S_8$ | + | Schweden |
| Eisenglanz | $Fe_2 O_3$ | — | Brasilien |
| Magneteisenerz | $Fe_3 O_4$ | — | Monroe |
| Leucopyrit | $Fe As_2$ | — | Andreasberg, Schladming |
| Löllingit | $Fe_2 As_3$ | — | Reichenstein |
| Arsenkies | $Fe (S As)_2$ | + | England |
| „ ? | „ | — | Freiberg |
| „ (Weisserz) | $(Fe Ag) (S As)_2$ | — | Freiberg |
| Danait | $(Co Fe) (S As)_2$ | + | Franconia |
| „ | „ | — | Norwegen |

Die Tabellen *A.* und *B.* umfassen eine beträchtliche Anzahl von Mineralien. Trotzdem können nur wenige allgemeine Folgerungen aus ihnen gezogen werden. Wir wollen diese nur andeuten:

*a*) In den Verbindungen der negativen Metalle Bi, Co, Ni, Pb überwiegt der Charakter des genannten Metalls den Einfluss von S.

*b*) Diesen negativen Charakter vermag der Eintritt von Antimon zu schwächen, der von Tellur hingegen zu stärken.

*c*) In Verbindung mit Eisen sind die Arsenide negativ, die Mehrzahl der Sulfide positiv.

§. 4. Einen genaueren Einblick in die Beziehungen zwischen Substanz und Thermoelektricität erlauben nur jene Mineralien, welche $\pm$ sind. Während z. B. bei Eisen, Kupfer, Nickel die Aufnahme von einem Äquivalent S oder Arsen ohne thermischelektrische Veränderung stattfindet, zeigen andere Mineralien bei scheinbar gleichbleibender mineralogischer Formel einen Wechsel der Vorzeichen. Die Beobachtung Stefan's am Bleiglanz abgerechnet, waren bisher nur die oftmals wiederholten Beobachtungen an Kobaltit und Pyrit in der Literatur bekannt. Nur diese wurden bisher einer, wie es uns scheint, einseitigen Theorie des Gegenstandes zu Grunde gelegt. Dies geschah um so lieber, als gerade diese Mineralien durch ihre Hemiëdrie einen Gegensatz anzudeuten scheinen.

Uns ist es gelungen, die Zahl der $\pm$ variirenden Mineralien um vier Fälle zu vermehren. Dieser Beobachtung sind wir geneigt grösseren Werth beizulegen. Die Mineralien Tetradymit, Glaucodot, Arsenkies, Skutterudit krystalliren nicht hemiëdrisch. Ein Wechsel der thermoelektrischen Vorzeichen kann daher nicht auf die Entwicklung von rechten oder linken Hemiëdern gegründet sein. Die Ursache hievon muss von anderen Einflüssen abhängen.

Wir glauben, die Abhängigkeit der Thermoelektricität von den chemischen Beimengungen in diesen Fällen beweisen zu können. [1]

---

[1] Bekanntlich hat Tait in jüngster Zeit bewiesen, dass Eisen in Rothglühhitze sein thermoelektrisches Vorzeichen wechsle. Der gleiche

Um diesen Beweis führen zu können, müssen wir in den nachfolgenden Tabellen neben unseren Beobachtungen der Thermoelektricität noch Bestimmungen der Substanz selbst geben. Hierzu eigneten sich sowohl die Resultate der früheren Analysen und Dichtebestimmungen, welche wir der Literatur mit Angabe des Autors [1] entnehmen, als auch eine grosse Reihe von uns selbst durchgeführten Bestimmungen der Dichte. Wir erkennen wohl, dass für jedes thermoelektrisch bestimmte Mineral eine neue, „das betreffende Handstück selbst charakterisirende" Analyse wünschenswerth wäre. Dieser Anforderung suchten wir vorläufig durch eine indirecte soi-disant Analyse, d. h. durch die Ermittlung der Dichte in allen möglichen Fällen Genüge zu leisten. [2]

## A. Tetradymit.

| | Schubkau | Orawicza | Georgia | England | Wehrlit<br>Ungarn |
|---|---|---|---|---|---|
| | + | + | — | — | + |
| Te | *34·6* | *35·9* | *48·7* | | *29·7* |
| S | *4·8* | *4·2* | *0·* | ? | *2·3* |
| Bi | *60·0* | *59·3* | *51·5* | | *61·1* |
| Fe | | | | | |
| Ag | | | *0·5* | | *2·0* |
| | *Wehrle* [3] | *Frenzel* [4] | *Balch* [5] | | *Wehrle* [6] |
| D = | *7·50*<br>*Wehrle* [3] | | *7·868*<br>*Balch* [7] | | |

Fall tritt in etwas niederen Hitzegraden auch bei Nickel auf. Tait ist geneigt, diese Erscheinung auf einen Wechsel der molecularen Anordnung zurückzuführen. Unsere Untersuchungen basiren aber auf dem Charakter eines Stromes, welchen die geringstmögliche Erwärmung zu erzeugen vermag. Hiedurch ist die Möglichkeit ausgeschlossen, durch Erhitzen die Substanz in eine allotrope Modification überführt zu haben. Bei der Besprechung unserer Resultate müssen wir daher eine gleichbleibende moleculare Anordnung für ± voraussetzen.

[1] Diese fremden Angaben sind im Nachfolgenden in Cursiv gedruckt.

[2] Jede unserer Dichteangaben ist Mittel mehrerer Wägungen. Der mittlere Fehler kann durchschnittlich mit ±0·002 bezeichnet werden.

[3] Wehrle, Schweigg. J. 1830. Vol. 59. 482.

[4] Frenzel, Leonh. Jahrb. 1873, 800.

[5] Balch, Sill. A. J. Vol. 35, p. 99.

[6] Wehrle, Baumgart. Zeitsch Wien. Vol. 19, 144.

[7] Balch, Dana Min. 1870, p. 31.

Um den Einfluss der Substanz besser hervorzuheben, haben wir hier noch den Wehrlit nebengestellt. Das im J. 1873 in Orawicza entdeckte Tellurwismuth hat gleichen elektrischen Charakter, wie der altbekannte Tetradymit von Schubkau oder von Deutsch-Pilsen. Die Zusammensetzung dieser drei Te Bi-Verbindungen ist in der That ähnlich, und sie enthalten eine geringe Quantität Schwefel. Durch den genau constatirten Mangel an Schwefel zeichnet sich die Varietät von Dahlenego Georgia aus. In diesen Verbindungen, wie auch bei Sylvanit hat Tellur eine verstärkende Wirksamkeit in negativem Sinne, während Schwefel trotz seiner geringen procentualen Beimengung im positiven Sinne wirkt.

B. Danait.

| | Franconia + | Hakansbö — | Skutterud — | Modum — | Löllingit: $Fe_2As_3$ Reichenstein |
|---|---|---|---|---|---|
| D = | 6·335 | 6·096 | | 6·159 | — |
| As | *41·7* | | *46·7* | | *65·8* |
| S | *17·8* | | *17·4* | | *1·8* |
| Fe | *32·9* | | *26·2* | | *32·3* |
| Co | *6·4* | | *9·1* | | |
| | *Hayes*[1] | | *Scheerer*[2] | | *Karsten*[3] |
| D = | *6·207* *für Varietät Vermontit von Franconia*[4] | *6·08* *6·059* *für Varietät Akontit von Hakansbö*[4] | | | |

Neben Danait haben wir des Vergleiches wegen die chemischen Elemente von Löllingit gestellt. Beachtet man die Thatsache, dass in den Verbindungen Arsen und Kobalt die Rolle negativer Elemente spielen, während Fe und ebenso auch die Mehrzahl der Sulfide +, so wäre eine Erklärung des Wechsels ± theilweise möglich. In den Krystallen von Franconia ist die Procentzahl von Fe S (= 50·7) grösser, wie jene von As Co

[1] Hayes, Sill. Ann. J. Vol. 24, p. 386.
[2] Scheerer, Pogg. Ann. Vol. 42, p. 546.
[3] Karsten, Dana Mineralog. 1870, p. 78.
[4] Dana, Mineralog. 1870, p. 79.

(= 48·1). Der umgekehrte Fall tritt bei den Vorkommnissen von Norwegen ein, welche FeS = 43·6, CoAs = 55·8 haben. Durch die Dichte unterscheiden sich diese Varietäten sehr bemerkbar.

### *C.* Skutterudit.

| | Modum | Tunaberg | Skutterud | Kongsberg |
|---|---|---|---|---|
| | — | — | + | + |
| D = | 6·934 | | 6·664 | |
| As | | | *79·0* | |
| Co | | | *19·5* | |
| Fe | | | *1·4* | |
| | | | *Wöhler* [1] | |

Von den Fundorten Tunaberg und Kongsberg sind nur ins Gestein eingewachsene Partien zur Untersuchung bereit gewesen, daher wir die Dichte nicht bestimmen konnten. Bemerkbar unterscheiden sich die Varietäten von Modum und Skutterud in ihrem specifischen Gewichte. Von Skutterud wurden nicht blos derbe Massen, sondern auch vollständige Krystalle untersucht, welche alle + waren. Skutterudit (Tesseralkies) krystallisirt wohl im regulären Systeme, doch ist an ihm bisher eine Hemiëdrie nicht beobachtet worden.

### *D.* Glaucodotkrystalle.

| | Hakansbö | | | Chili |
|---|---|---|---|---|
| | Rinde | Total | Kern | |
| | — | | + | ? |
| D = | 6·011 | | 5·905 | |
| As | (geschmolzen vor Löthrohr: Perle —) | *44·0* | (geschmolzen vor Löthrohr: Perle — | *43·2* |
| S | | *19·8* | | *20·2* |
| Co | | *16·1* | | *24·7* |
| Fe | | *19·3* | | *11·0* |
| D = | | *5·973* | | *5·975–6.003* |
| | | *Ludwig* [2] | | *Plattner* [3] |

Die Glaucodotkrystalle erreichen oft die bedeutende Grösse von 1½ Zoll. Sie gehören in das prismatische Krystallsystem.

---

[1] Wöhler, Pogg. Ann. Vol. 43, 591.
[2] Ludwig in Sitzungsb. Ak. Wiss. Wien 1867. I. Abth. vol. 55, 445.
[3] Plattner, Pogg. Ann. 1849. Vol. 67, 127.

Die Spaltungsflächen sind Endfläche und Prisma, und dieselben lassen sich nicht blos in der äusseren Rinde, sondern auch in dem Kern (obgleich nicht so vollkommen glatt) nachweisen. Wir konnten gegen 20 grössere Glaucodotkrystalle von Hakansbö untersuchen. Alle zeigten gleiches abnormes Verhalten. Die äussere, 2 Mm. dicke Rinde mit all ihren Krystallflächen verhält sich negativ. Der Kern ist immer positiv. Feilt man die Rinde 2 Mm. weit ab, so kommt man allmälig von der — Rinde auf den + Kern. Ebenso sind alle Bruchflächen +.

Es zeigt somit ein und derselbe Krystall den Wechsel der Vorzeichen ±. Ein solcher Fall, überdies im prismatischen System, erlaubt nicht, die Hemiëdrie als erklärende Ursache anzunehmen.

Unsere Dichtenbestimmungen zeigen grosse Differenzen für Rinde und Kern. Man muss daher zugeben, dass diesem Wechsel von ± und der Variation der Dichte vermuthlich eine Veränderung der Substanz zu Grunde liegt.

In welchem Sinne die Substanz variirt, ist uns fraglich geblieben. Die von Rinde und Kern (nach bekannter Manier) auf trockenem Wege erhaltenen Perlen $(Co\,Fe)_2 As$ sind beide negativ gewesen. Ihr Kobaltgehalt war nahezu gleich. Ein Versuch ergab beispielsweise für die Rinde annähernd 19·5% Co. Die Schwankungen werden daher wahrscheinlich durch die Elemente Fe, S, — wie bei Danait — hervorgebracht werden.

Es ist deshalb von uns sehr bedauert worden, keinen Glaucodot von Chile untersuchen zu können. Wir haben die Analyse von letzterem in der vorigen Seite aufgenommen, weil der Vergleich der beiden Analysen die Möglichkeit der oben erwähnten Variation von Fe zeigt. In Glaucodot von Chile verhält sich Co : Fe = 2 : 1, in dem von Hakansbö hingegen Co : Fe = 5 : 4. Aus dem specifischen Gewichte ersieht man, dass sich die oben erwähnte Analyse [1] des Glaucodot von Hakansbö auf ein Kern und Rinde umfassendes Bruchstück bezog.

Für diese Hypothese einer Variation von Fe gewinnt eine Beobachtung von Tschermak bedeutenden Werth. Er [2] beob-

[1] Eine Analyse von Kobell stimmt mit ersterer vollkommen.

[2] Tschermak, Sitzungsb. Wien Akad. 1867, vol. 55, 449.

achtete an einem Glaucodotkrystalle in dessen Rinde eingewachsene Kobaltitkrystalle. Die Variation der chemischen Substanz beim Übergang des Glaucodot in Kobaltit trifft nur die Elemente Kobalt und Eisen und zwar nicht in ihrer Summe, sondern in ihrem relativen Verhältnisse. Wir stellen die Zahlen neben einander.

| | As | S | Co | Fe | |
|---|---|---|---|---|---|
| Glaucodot . . . | 44·0 | 19·8 | 16·0 | 19·3 | Ludwig l. c. |
| Kobaltit . . . | 43·4 | 20·8 | 33·1 | 3·2 | Stromeyer [1] |

### *E.* Bleiglanz.

| | Sardinien körnig | Harz England | Příbram krystall. | Kobellit $Pb_6Bi_2Sb_2S_{12}$ |
|---|---|---|---|---|
| | + | — | — | 0 |
| D = | 7·428 | | 7·575 | |

Wie in allen bisher besprochenen Fällen unterscheiden sich auch hier die ± Varietät durch die Dichte. [2] Wir haben des Vergleiches wegen Kobellit nebenan gesetzt. In letztgenannter Substanz ist die negative Charakteristik von Blei, Wismuth durch Antimon (+) neutralisirt. Welche Rolle die Beimengungen von Antimon, Arsen, Silber im Bleiglanz spielen, ist fraglich. Wir bemerken, dass Wismuthglanz —, Boulangerit hingegen 0 ist.

[1] Stromeyer, Schweigg. J. Vol. 19, 336.

[2] Bei so hohen Werthen der Dichte ist es vielleicht angezeigt, unsere Methode der Dichtenbestimmung zu erwähnen. Uns standen zwei Wagen zu Gebote. Eine Wage von Kusche in Wien zu 2 Gr. Maximalbel. im k. k. Min.-Cabinete. Eine Örtling-Wage zu 50 Gr. in dem Privatbesitz von Schrauf. Wir vermieden, Pyknometer anzuwenden, und zogen die Methode der doppelten directen Wägung in Luft und Wasser vor. Alle unsere Dichtigkeitsangaben entsprechen einer mittleren Temperatur von 17—20° C. Die Übereinstimmung der einzelnen Beobachtungen unter sich selbst liess wenig zu wünschen übrig. Wir erwähnen einzelne directe Zahlen — nicht Mittel mehrerer Bestimmungen — mit dem angewendeten Gesammtgewicht

| | | |
|---|---|---|
| Varietät *A.* | Total 0·64 Gr. | D = 7·430 |
| | 6·95 | 7·425 |
| Varietät *B.* | 0·45 | 7·570 |
| | 10·14 | 7·577 |

### *F.* Kobaltglanz.

Von Kobaltit ward eine sehr grosse Anzahl (482) von Krystallen geprüft. Die Mehrzahl der Krystalle ist negativ, entsprechend dem Vorwalten der Elemente Kobalt und Arsen (siehe frühere Seite die Zahlen der Analyse), und nur ein Viertheil der untersuchten Krystalle ist positiv. Die Krystalle selbst sind homogen und zwischen Rinde und Kern (vergl. oben Glaucodot) war kein thermoelektrischer Unterschied wahrnehmbar. Ordnet man unser Beobachtungsmaterial nach der Krystallgestalt, so ergibt dies:

| | | Zahl d. untersuchten Krystalle | |
|---|---|---|---|
| Würfel | vorherrschend | 49 | + |
| Octaëder | " | " 242 | — |
| Pyritoëder | " | " 32 | + |
| " | " | " 20 | — |
| Würfel, Octaëder und Pyritoëder combinirt | | " 115 | — |
| | | " 24 | + |

Auch für Kobaltit hat G. Rose das Auftreten von ± von der r. l. Hemiëdrie abhängig gedacht. Ein Gegenbeweis von morphologischer Seite lässt sich nicht führen, weil in der Annahme zugleich auch der Beweis liegt.

Wichtiger ist dagegen die Frage, ob allen Kobaltitkrystallen auch einerlei Substanz entspricht. Alle Kobaltverbindungen enthalten in wechselnden Mengen Eisen. Bleiben die übrigen Bestandtheile constant, so nimmt die Dichte der Verbindung mit der Zunahme des Kobaltgehaltes zu. Die Dichte des Kobaltmetalls ist ja grösser wie die des Eisens. In diesem Sinne ist es erklärlich, dass für Glaucodot $D = 6 \cdot 0$, für Kobaltit $D = 6 \cdot 3$ als Mittelwerth gilt (vergl. Gegenüberstellung der Analysen voriger Seite).

Diese Betrachtung hat uns veranlasst, eine grosse Anzahl von thermoelektrisch bestimmten Kobaltit-Krystallen auch auf ihre Dichte zu prüfen. Wir erlauben uns, die gewonnenen, je Einen separaten Krystall definirenden Resultate im Nachfolgenden mitzutheilen:

| — | + | | Ausnahmen + |
|---|---|---|---|
| D = 6·375 Octaëder | 6·072 | Hexaëder ohne Nebengestalt von Tunaberg | 6·411 Hexaëder |
| 6·370 Oct. | 5·934 | | 6·415 Hex., Pyrit. |
| 6·356 Oct. Tunaberg | 6·046 | | |
| 6·341 Pyrit, Oct. | 6·010 | | |
| 6.442 Hex. Pyr. | 5·927 | | |
| 6·387 Oct. Pyr. | 5·905 | | |
| | 6·151 | | |
| | 6·160 | | |
| | 6·215 | Pyrit, von Hakansbö | |
| | 6·263 | | |
| | 6·208 | Pyrit. von Tunaberg | |
| | 6·265 | | |
| | 5·984 | Pyr. v. Skutterud | |

Diese Zahlenreihen stimmen im Wesentlichen — vielleicht auf 80—90$^0$/$_0$ — mit dem von uns früher entwickelten Gedanken überein, dass die kobaltreicheren Krystalle negativ und dichter seien. Mit grösster Sicherheit lässt sich aus unseren Beobachtungen der fernere Schluss ziehen, dass die Octaëder negativ und $D > 6 \cdot 30$, während die Hexaëder + und $D < 6 \cdot 1$ haben. Die Pyritoëder schwanken mit dem Charakter des Vorzeichens und haben immer $D > 6 \cdot 1$. Zwei Ausnahmen in der Dichte haben wir aufgefunden und stellen sie, ohne eine Erklärung, etwa durch Annahme von grösserem Nickelgehalt, versuchen zu wollen, nebenhin.

### *G.* Schwefeleisen.

Für Pyrit liegt die epochemachende Arbeit von G. Rose vor. Auf p. 144 haben wir einige Resultate angegeben, welche wir erhielten unter Voraussetzung eines etwaigen Causalnexus zwischen Form und Vorzeichen. Hier geben wir einige Beobachtungen, die sich wesentlich auf die Substanz beziehen.

| *Schwefeleisen künstlich* | Marcasit | Pyrit | |
|---|---|---|---|
| + | + | — | + |
| *Flight*[1] | D = 4·83 | D = 5·019 Elba | D = 4·866 } Hexaëder v. Devonshire |
| | | = 5·020 Piemont | = 4·941 } |
| | | *D = 5·195 für polirt. kryst. Zephar.*[2] | = 4·992 Hexaëder |
| | | | = 4·998 Turinsk |

[1] Flight, Annal. Chem. Pharm. Vol. 136.

[2] Dana, Min. 1870, p. 63.

Unter dem zahlreichen uns zu Gebote stehenden Materiale fanden wir nur wenige, an allen Seiten und im Innern homogene + Krystalle. [1] Dies erklärt die geringe Zahl unserer Dichtebestimmungen. Die abnorm niedere Dichte der Würfeln von Devonshire lässt den Gedanken entstehen, ob nicht in der That eine Umwandlung der Substanz, eine Pseudomorphose von Pyrit nach Marcasit vorliegt. Der mineralogische Gesammthabitus ist noch der des Pyrites; die Glattheit der Flächen ist aber bereits verschwunden. Einzelne + Flecken auf anderen, diversen — Krystallen könnten vielleicht gleiche Entstehungsursache haben.

Das höhere Gewicht des Pyrits gegenüber dem Marcasit, sein meist — Vorzeichen gegen + des Marcasit, seine dem Kobaltit ähnliche Krystallgestalt können vielleicht alle Einer Ursache ihre Entstehung danken: der Beimengung von Cu, Ni, Ag, Au..., welche auch den Pyrit zu einem metallurgisch verwertheten Minerale macht. Auch bei Schwefeleisen unterscheiden sich die ± Varietäten durch ihre Dichte. Aus diesen wenigen Beobachtungen aber fernere Schlüsse zu ziehen, vermeiden wir.

§. 5. Durch die vorliegende Untersuchung ist die Thatsache constatirt worden, dass alle ± Mineralvarietäten sich auch durch ihre Dichte unterscheiden. Eigenthümlicherweise ist für Tetradymit, Glaucodot, Skutterudit, Bleiglanz, Kobaltit, Pyrit die Dichte der positiven Varietät kleiner als jene der negativen Varietät. Wir erwähnen diese Thatsache, ohne eine Abhängigkeit der Thermoelektricität von der Dichte hierdurch im Allgemeinen constatiren zu wollen. Wir glauben, bei diesen Untersuchungen die Dichte nur als ein indirectes Merkmal für die chemische Zusammensetzung ansehen zu sollen. Den Einfluss der morphologischen Ausbildung auf die Dichte haben wir dadurch auszuschliessen versucht, dass wir nicht allotrope Zustände, sondern nur Varietäten gleicher Structur, Krystalle mit Krystallen, derb mit derb, verglichen. Ebenso ist der Einfluss der Temperatur möglichst ausgeschlossen. [2]

---

[1] Die Mehrzahl der Pyrite ist negativ.

[2] Über den Einfluss der Temperatur vergl. Note 1, p. 10. Übrigens könnte hier erwähnt werden, dass auch den Wechsel ± bei Eisen in erhöhter Temperatur eine Veränderung der Dichte begleiten muss.

Bezüglich des Einflusses der Gestalt auf die Thermoelektricität ist schliesslich Folgendes zu bemerken:

Die Untersuchung der Legirungen von SSe, von BiS, der Oligoklase, des $(KaNa)_2SO_4$ hat ergeben, dass die Krystallgestalt sich nicht vollkommen continuirlich, sondern mehr sprungweise mit der Zusammensetzung ändert, und daher innerhalb gewisser Grenzen der chemischen Variation ident bleibt. Dichte, und, wie uns dünkt, Thermoelektricität liefern deshalb über Identität oder Wechsel der Substanz schärfere Angaben als die Krystallform.

Die Aufstellung von Beziehungen zwischen Form und Thermoelektricität bedingt daher: vorerst den Beweis zu führen, dass idente Substanzen vorliegen.

Unsere Beobachtungen an diversen Mineralien haben gezeigt, dass in einigen genau constatirbaren Fällen dem Wechsel der thermoelektrischen Vorzeichen auch ein Wechsel der chemischen Bestandtheile entsprach; immer: eine Veränderung der Dichte.